

PAT-NO: JP406295744A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06295744 A

TITLE: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: October 21, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAJIMA, TAKAYUKI

KAWAKAMI, FUMIAKI

SUZUKI, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05080650

APPL-DATE: April 7, 1993

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M004/02, H01M004/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a high capacity nonaqueous secondary battery having excellent charge-discharge cycle characteristics and low temperature output characteristics.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery is composed of a porous negative electrode mainly composed of carbonaceous material particles, a chargeable-dischargeable positive electrode and organic solvent type electrolyte. The porous negative electrode where the carbonaceous material particles are composed of graphite particles having a surface interval ( $d_{002}$ ) on a carbon network surface of less than 0.337nm and non graphite carbon particles having the surface interval ( $d_{002}$ ) on the

— graphite + amorphous C

— Porosity of anode 10-60%

— 860 mAh

No electrode density

carbon network surface of not less than 0.337nm and porosity of the negative electrode for the nonaqueous secondary battery is 10-60% and volume possessed by pores within a range of a pore diameter of 0.1-10 $\mu$ m is not less than 80% to the whole pore volume, is used. Since the porous negative electrode is used, a high capacity nonaqueous secondary battery having excellent cycle characteristics and low temperature output characteristics, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295744

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	D			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-80650	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)4月7日	(72)発明者	中島 孝之 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	川上 文明 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 良雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森 哲也 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電サイクル性、低温出力特性の良好な高容量非水二次電池を提供する。

【構成】 炭素質材料粒子から主として構成される多孔質負極と充放電可能な正極と有機溶媒系電解液からなる非水系二次電池において、上記炭素質材料粒子が、炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子、および、炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子からなり、かつ上記非水二次電池用負極の空孔率が10～60%で、空孔径0.1～1.0 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積が全空孔体積に対して80%以上である多孔質負極を用いる非水二次電池。

【効果】 該多孔質負極を用いることにより、サイクル性、低温出力特性の良好な高容量非水系二次電池が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料粒子から主として構成される多孔質負極と充放電可能な正極と有機溶媒系電解液からなる非水系二次電池において、上記炭素質材料粒子が、炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子、および、炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子からなり、かつ上記多孔質負極の空孔率が10～60%で、空孔径0.1～10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積が全空孔体積に対して80%以上であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 有機溶媒系電解液が、溶媒として主に5員環の環状エステル類10容積%以上95容積%未満および環状カーボネート類、溶質として主にアルカリ金属塩からなる電解液であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素質材料粒子から主として構成される負極と充放電可能な正極と有機溶媒系電解液からなる非水二次電池に関し、特に、主として黒鉛質粒子および擬黒鉛構造を有する炭素質粒子からなる複合負極を具備してなる二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の小型化に伴い、その電源として、軽量・小型かつ高容量な二次電池が要望されている。有機溶媒を電解液とした非水二次電池の負極として金属リチウムを用いると高容量になることが知られている。しかしながら、金属リチウム負極では、充放電の繰り返しに伴って生成する樹枝状のリチウム（リチウムデンドライト）による内部短絡や電流効率の低下などが、高容量かつ長寿命な電池の実用化の大きな障害となっている。また、金属リチウムを用いる電池では、短絡時の発熱などで電池が高温状態になると、金属リチウムの高い反応性のため、発火や電池缶の破裂の危険を含んでおり、安全性の点でも大きな問題を残している。

【0003】このような欠点の改善を目的に、有機溶媒を電解液とした非水二次電池に用いられる負極として、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料が注目されている。このような負極に用いられる炭素質材料として、活性炭のように非晶質を多く含むものからグラファイトに代表されるように結晶の発達したものに到るまで、種々の材料が検討されている。

【0004】非晶質を多く含む炭素質材料は、通常、きわめて表面積（ $S_A > 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）が大きく炭素網面の間隔も広く（ $d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ ）、結晶化の進んでいないものである。このタイプのものは表面吸着量が多いために炭素原子当りのリチウム吸蔵量は大きい電流効率が低く、サイクル性も低い。炭素網面がある程度成長しているが完全には黒鉛化していない、いわゆる

る、擬黒鉛構造を有する炭素質材料は、従来より金属リチウム負極やリチウム合金負極で使用される電解液を用いてリチウムを吸蔵・放出可能である。

【0005】一方、グラファイトは、炭素網面の間隔が狭く（ $d_{002} < 0.337 \text{ nm}$ ）、炭素網面方向及び網面の積層方向に結晶子の成長したものであり、その粒子の形状は異方性の発達したものである。このような炭素材料は陽イオン、陰イオンどちらもその炭素網面にインターカレーションし、層間化合物を形成することが知られており、導電材料、有機合成反応触媒や電池としての応用も考えられている。このようなグラファイトを電池の負極として用いることは特開昭57-208079号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭59-143280号公報、特開昭60-54181号公報、特開昭60-182670号公報、特開昭60-221973号公報、特開昭61-7567号公報、特開平1-311565号公報、特開平4-171677号公報などに提案されている。

【0006】これらの特許には使用できる有機溶媒としてプロピレンカーボネート（以下PCと略記する。）、テトラヒドロフラン（以下THFと略記する。）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（以下 $\gamma$ -BLと略記する。）、1,2-ジメトキシエタン（以下DMEと略記する。）、スルホラン、エチレンカーボネート（以下ECと略記する。）などが記載されている。実施例としては $\text{LiClO}_4$ あるいは $\text{LiBF}_4$ を用い、代表的溶媒としてPCあるいはTHFを用いている。PCを溶媒とする電解液では、J. Electrochem. Soc., 117 P. 222 (1970)に記載のごとく、グラファイトにリチウムイオンが吸蔵された層間化合物は有機溶媒に対する反応性が高く、電解液を分解し負極とはなり得なかったが、PC/EC、PC/DME、あるいは、 $\gamma$ -BLを含有してなる混合溶媒系など、グラファイトに適した電解液を用いると、吸蔵されるリチウム量の大きい負極になる。すなわち、多孔質負極を構成する活物質の炭素質材料に結晶構造の発達した黒鉛質粒子に適した電解液系との組み合わせで用いると、高容量な二次電池となる。

【0007】ところが、黒鉛構造の発達した粒子を結着剤などの合剤を用いて多孔質負極を構成し、容積当たりのエネルギー密度を大きくするために、利用率の大きな黒鉛質粒子からなる負極活物質の充填密度を上げると、充放電サイクルの繰り返しにより、内部抵抗が増大し、電池容量が低下したり、低温出力特性に劣るなどの問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は二次電池の容積当たりの高エネルギー密度化のために、利用率の大きい黒鉛粒子から主として構成される負極活物質の充填密度が大きく、充放電サイクルの繰り返しによる内

部抵抗の増大を伴わず電池容量の低下の小さい、かつ、出力特性に優れた特定の空隙構造を有する負極を用いた高容量な非水二次電池を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するために、多孔質負極に用いる炭素質材料粒子と負極の空隙構造を鋭意検討したところ、黒鉛質粒子および非黒鉛質炭素粒子からなり、かつ、特定の空隙構造を有する負極を用いることで、充放電サイクル性、低温出力特性に優れた高容量な二次電池となることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、炭素質材料粒子から主として構成される多孔質負極と充放電可能な正極と有機溶媒系電解液からなる非水系二次電池において、上記炭素質材料粒子が主として炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子および炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子からなり、かつ上記非水二次電池用負極の空孔率が10~60%で、空孔径0.1~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積が全空孔体積に対して80%以上であることを特徴とする非水二次電池を提供するものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の二次電池は、主に炭素質材料粒子からなる多孔質負極と、充放電可能な正極と有機溶媒系電解液から構成される。多孔質負極を構成する活物質の炭素質材料に黒鉛構造の発達した黒鉛質粒子を用いると、Li吸蔵量・放出量の大きな高容量な電池となる。ところが、黒鉛構造の発達した黒鉛質粒子は、その形状が扁平状、あるいは、鱗状となり易く、黒鉛質粒子単独で結着剤などの合剤を用いて多孔質負極を構成し、電池の高容量化のために、空孔部分を減らして負極活物質の充填密度を上げようとすると、空孔径の小さい部分の割合が増えるために、充放電サイクルの繰返しにより、内部抵抗の増大を伴い著しく電池容量が低下したり、低温出力特性が低下するなどの問題があった。黒鉛質粒子単独で結着剤などの合剤を用いて多孔質負極を構成する際に、サイクル性、低温出力特性の優れた二次電池にするには、空孔径の小さい部分が増えないように充填密度を抑えなければならず、高容量化することが困難であった。

【0012】本発明の炭素質材料粒子が主として炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子および炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子からなる複合負極によれば、負極活物質の充填密度を上げることができ、サイクル性、低温出力特性を損なうことなく電池の高容量化がはかれる。本発明でいう炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子とは、炭素網面の層が規則正しく積層された黒鉛構造の発達した炭素質材料である。

【0013】炭素質材料はその出発原料及びその処理（製造）方法により種々の構造を取るが、いずれの材料

も高温処理によりその炭素網面の面間隔 $d_{002}$ は小さくなり、炭素網面の積層厚み $L_c$ は大きくなる傾向にあり、グラファイトは最も小さい面間隔 $d_{002}=0.3354$ nmを持つ。この $d_{002}$ の減少及び $L_c$ の増加、すなわち、黒鉛化のし易さは出発原料により大きく異なり、高温処理（~3000℃）で容易に黒鉛化する易黒鉛化物質と黒鉛化が進行しにくい（ $d_{002}$ が小さく、難黒鉛化物質とに分類される。この炭素質材料の黒鉛化の際、前記の $d_{002}$ 、 $L_c$ の他に真密度、比表面積、電気抵抗等も大きく変化するが、層間化合物の形成には特に面間隔が重要である。

【0014】本発明に用いられる $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛質粒子は、人造黒鉛、天然に産する黒鉛、いずれのものであってもよく、また、両者を混合したものであってもよい。人造黒鉛は、石油ピッチ、コールターピッチ、熱分解炭素、ニードルコークス、フリュードコークス、メソフェーズマイクロビーズ、縮合多環炭化水素などに代表される易黒鉛化性物質を一般に2500℃以上、より好ましくは2800℃以上で熱処理することを得られる。

【0015】本発明に用いられる黒鉛質粒子は、その粒子径が0.1~100 $\mu$ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上、好ましくは1~50 $\mu$ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上のものが好適に用いられる。0.1 $\mu$ m未満の粒子が含まれていると、表面積が大きくなり、表面で起こる副反応の量が大きくなり、電流効率の低下を伴い、電池容量が小さくなる。また、100 $\mu$ mを越える粗大粒子が含まれると、後述する電極の空隙構造が適さなくなり、充放電サイクルにより容量低下を起こす。

【0016】本発明で用いる黒鉛質粒子の炭素網面の積層厚み $L_c$ は特に限定するものではないが黒鉛化および粒子形状に関して $L_c$ も重要なパラメータであり、好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上がよい。30nm未満ではリチウム吸蔵・放出量（利用率）が低くなり、好ましくない。またその表面積も特に限定するものではないが、表面積が大きいと副反応が多く起こり易くなるため、50m<sup>2</sup>/g以下がよく、好ましくは25m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは15m<sup>2</sup>/gがよい。但し、1m<sup>2</sup>/g未満では、Liイオンの出入りする界面の面積が少なくなり、電極活物質あたりの電流密度が大きくなるため好ましくない。

【0017】本発明の炭素網面の面間隔 $d_{002}$ が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子とは、炭素網面の層が規則正しく積層された黒鉛構造のあまり発達していない炭素質粒子である。このような炭素質粒子として、例えば、コークス、アセチレンブラック、ファーネスブラック、活性炭、メソフェーズマイクロビーズの炭化物、フリュードコークス、ギルソナイトコークス、ニードルコークス、炭素繊維、黒鉛繊維を粉砕したいわゆるミルド

5

ファイバー等が挙げられる。

【0018】本発明の炭素質材料は $d_{002}$ が0.337 nm未満の黒鉛質粒子が炭素原子当りのリチウム吸蔵量（利用率）が高く、有効ではあるが、単独では、後述する空孔構造を満足する多孔質負極を得難く、 $d_{002}$ が0.337 nm以上である非黒鉛質炭素粒子を混合して、複合化することが必須である。非黒鉛質炭素粒子を混合する割合は特に限定されるものではないが、黒鉛質粒子100重量部に対して、非黒鉛質粒子が1重量部以上100重量部未満の範囲で混合することが好ましく、5重量部以上45重量部未満ではより好ましく、15重量部以上30重量部未満ではさらに好適に用いられる。非黒鉛質粒子1重量部未満と少ない領域では、前述の空孔径の小さい部分を減らすことができず、サイクル性および低温出力特性に劣ったものとなる。また、非黒鉛質粒子100重量部以上の領域では、リチウム吸蔵量（利用率）が低くなり、また、電流効率も低くなるので電池の高容量化の観点から好ましくない。

【0019】本発明に用いられる非黒鉛質炭素粒子は、その粒子径が0.1~100 $\mu$ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上、好ましくは0.5~50 $\mu$ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上のものが好適に用いられる。0.1 $\mu$ m未満の粒子が含まれていると、表面積が大きくなり、表面で起こる副反応の量が大きくなり、電流効率の低下を伴い、電池容量が小さくなるとともに、後述する電極の空隙構造を満足することができず、充放電サイクルおよび低温出力特性の劣った電池となる。また、100 $\mu$ mを越える粗大粒子が多く含まれると、後述する電極の空隙構造が適さなくなり、充放電サイクルにより容量低下や低温出力特性の劣化を起こす。

【0020】本発明で用いる非黒鉛質炭素粒子の炭素網面の積層厚 $l_c$ は特に限定するものではないが、通常黒鉛化の程度に 관련된値となり、好ましくは30 nm未満、更に好ましくは10 nm未満がよい。30 nm以上では黒鉛化が発達し、粒子の形状も異方性の発達したものとなり、このような非黒鉛質炭素粒子を混合しても空孔径の小さい部分を減らすことができず、好ましくない。またその表面積も特に限定するものではないが、表面積が大きいと副反応が多く起こり易くなるため、150 m<sup>2</sup>/g以下がよく、好ましくは50 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは25 m<sup>2</sup>/g以下がよい。

【0021】本発明でいう負極の空孔率および空孔体積とは水銀圧入法ポロシメータにより求めた値である。炭素質材料の充填密度を上げ電池容量を高める観点から、この空孔率は低く抑えるほうが良いと考えられるが、炭素質材料粒子を用いて空孔率を60%以下とした負極では、低温放電時や高率放電時の電池容量が低下する問題が起こる。

【0022】しかしながら、負極空孔径0.1~10 $\mu$ mの範囲にある空孔体積の全空孔体積に対する百分率を

6

80%以上とした本発明の負極を用いると、空孔率を60%以下とした負極であっても低温放電時や高率放電時の電池容量の低下が起こりにくいことを見出した。この理由は定かではないが、空孔径の小さい部分の電極では、初期の充放電サイクルの充電時に副反応で形成される生成物が表面に付着あるいは表面近傍の電解液中にあり、微細な穴を塞ぎ、リチウムイオンの移動を妨げているのではないかと推定している。また、空孔径10 $\mu$ m以上の部分が多くなると、電解液の保液性が悪くなるせいか、充放電サイクルにより容量が低下するので、好ましくない。このような観点から、空孔径0.1~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上、かつ、空孔率が10~60%である負極とすると低温放電時や高率放電時の電池容量の低下を起こすことなく、容量の大きな二次電池となる。好ましくは、空孔径0.5~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上かつ空孔率が10~50%、さらに好ましくは、空孔径0.5~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が90%以上かつ空孔率が25~40%である。

【0023】限られた容積のケースに電極を詰め込む電池では、この負極の空孔率を低く抑え電極活物質の充填密度を上げることが電池の容量に大きく影響する。本発明の主に黒鉛質粒子および非黒鉛質炭素粒子を用いて電極を構成する際、集電体、合剤等を用いることがあるが、集電体としてはCu、Ni等が、合剤としてはテフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース及びアクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロプレン等の重合体などが、炭素質材料粒子に対して20重量%未満の範囲で用いられる。

【0024】またこの電極を形成する方法として電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮成型する方法、有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散したのち、塗工乾燥する方法、有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法等が知られているが、特に限定するものではないが、バインダーの分布が不均一になると好ましくないので、好ましくは有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法、更に好ましくは有機重合体に0.5 $\mu$ m以下の粒子を含む非フッ素系有機重合体を用いるのがよい。

【0025】塗工乾燥する方法では、分散体の抜けた部分で空隙を生じ、電極活物質の充填密度が低くなり易い。このような欠点を解消する方法として、塗工液の固形分の割合を高くし、分散体の割合を減らして塗工乾燥時の電極活物質の充填密度を上げたり、要すれば、塗工乾燥後の電極をプレスしてもよい。但し、プレスをし過

ぎると本発明の空孔分布が不適になるため、適度なプレスすることが重要であることは言うまでもない。

【0026】本発明の二次電池を構成する電解液の溶媒は、プロピレンカーボネート単一溶媒系の電解液では前述の如く黒鉛質負極で分解されるので用いることはできず、通常グラファイト負極で安定に用いられるものが好ましい。このような電解液溶媒として、例えば、5員環の環状エステル類、鎖状エステル類、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン系化合物、芳香族炭化水素類、りん酸エステル類などが挙げられる。また、これらの溶媒の2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、黒鉛質粒子の性能を安定に発揮させるために、5員環の環状エステル類を10体積%以上95体積%未満含有し、主として環状カーボネート類と組み合わせた混合溶媒系電解液を用いることが好ましい。さらに好ましくは、5員環の環状エステル類を20体積%以上80体積%未満含有し、主として環状カーボネート類と組み合わせた混合溶媒系電解液を用いるものである。5員環の環状エステル類として、例えば、 $\gamma$ -BL、 $\gamma$ -バレロラクトンなどから選ばれた1種あるいは2種が挙げられる。環状カーボネート類として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シクロヘキシルカーボネートなどから選ばれた1種あるいは2種以上が挙げられる。

【0027】これらの溶媒以外の第3成分として、例えば、環状エステル類、鎖状エステル類、鎖状カーボネート類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン系化合物、芳香族炭化水素類、りん酸エステル類などから選ばれた1種あるいは2種以上の混合物が挙げられる。これらの具体例としては、ブチレンカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、アニソール、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、りん酸トリメチル、りん酸トリエチル、りん酸トリプロピル、りん酸トリブチル、りん酸トリオクチルなどが挙げられる。

【0028】本発明の二次電池の電解液の溶質は、主としてアルカリ金属塩から構成される。その具体例として、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KPF}_6$ などが挙げられる。また、これらの電解質を混合して用いたり、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ な

どのアンモニウム塩を添加して用いてもよい。これらの中でも、電池性能及び取扱上の安全性や毒性などの観点から $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ を主体とした溶質が好ましい。

【0029】本発明の負極と組み合わされる正極としては特に限定される物ではないが、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、リチウム含有遷移金属カルコゲン化合物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ 等の無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維及び／またはその粉砕物等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリ- $\rho$ -フェニレン等の導電性高分子等があげられる。

【0030】リチウムを含まない正極に対しては本発明の負極にリチウムを吸蔵させて用いる、あるいは本発明の負極に必要な量の金属リチウムを接合して用いるなどして電池を組むことが出来る。しかし、このような電池は組立時に不活性ガス下で組み立てることが必要になるなど、組立工程が煩雑となる。リチウムを含有する遷移金属カルコゲン化合物を用いた場合、正極、負極共に空気中で安定な放電状態で電池を組み立てることができ、加工、組立の制約が少なく、更に電池の短絡等による発熱、爆発等の危険性がなく、安全上からも好ましい。

【0031】このようなリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物としては、たとえば $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 以外の遷移金属、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$ 等を表す)、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{AzCo}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{A}$ は $\text{Li}$ 以外のアルカリ金属)が挙げられる。

【0032】又、電池の構成要素として、要すればセパレーター、端子、絶縁板等の部品が用いられる。電池構造は特に限定されるものではないが、高率放電時、低温放電時の容量低下を少なくするためには、スパイラル構造や積層構造とし、電極面積を大きくして、単位電極面積あたりの電流密度を小さくする抑えることが好ましい。

【0033】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するがこれに限定されるものではない。炭素質材料の $d_{002}$ 、 $L_c$ は「日本学術振興会法」に準じてX線回折の002ピークより求めた。尚、電流効率=放電電氣量/充電電氣量、利用率=放電電氣量/負極活物質重量当りの電氣量(12gを96485クーロンとする)、として算出した。

【0034】〔実施例1〕鱗状の人造黒鉛( $d_{002}=0.3355\text{nm}$ 、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 、粒度範囲 $1\sim50\mu\text{m}$ 、 $L_c>100\text{nm}$ 、 $\text{N}_2$ 吸着によるBET表面積 $=15\text{m}^2/\text{g}$ )100重量部に対し、カーボンブラック( $d_{002}=0.367\text{nm}$ 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、

9  
 粒度範囲0.1~10 $\mu$ m、 $L_c < 2$  nm、 $N_2$  吸着によるBET表面積=8m<sup>2</sup>/g) 20重量部、スチレン/ブタジエンラテックス(旭化成工業(株)製 L1571)(固形分48重量%) 6重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(第一工業製薬社製 BSH12)水溶液(固形分1重量%) 160重量部、水15重量部を加え混合し、塗工液とした。18 $\mu$ mの銅箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥した後、油圧40kg/cm<sup>2</sup>に設定したカレンダーロールに3回通してプレス成形し、厚さ83 $\mu$ m、塗工部目付け90g/m<sup>2</sup>の負極を得た。この負極の空孔率、空孔径分布を水銀圧入式のポロシメータ(島津製作所(株)製、ポアサイザ9320)を用いて測定したところ、空孔率は35%、空孔径0.1~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の体積百分率は93%、空孔径0.5~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の体積百分率は91%であった。

【0035】平均粒径3 $\mu$ mのLiCoSn<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> 100重量部に対し、導電フィラーとしてグラファイト(Lontz社製 商品名KS6) 20重量部、バインダーとしてポリフッカビニリデン5重量%ジメチルホルムアミド溶液100重量部を加え混合して調製した塗工液を用い、15 $\mu$ mAl箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥し、厚さ140 $\mu$ mの正極電極を得た。

【0036】上記正極1、負極2をセパレータとしてのポリエチレン製微多孔膜3を介してスパイラル状に捲回し、1MのLiBF<sub>4</sub>を $\gamma$ -BL+EC+PC(容積比40:30:30)混合溶媒に溶解した電解液を含浸させて図1に示す電池を組み立てた。なお、図1において、4はケース体(負極)、5はハーメチックピン(正極)、6はレーザー封口である。

【0037】この電池を室温において0.5Aで4.2Vまで定電流/定電圧充電し、0.5Aで2.7Vまで定電流で放電するサイクルを繰り返した。この電池の初回充放電における電流効率は80%、初回の放電容量は860mAhであった。2サイクル以降の電流効率は97%を超え、10サイクルめの電流効率は99.6%であった。途中50サイクルめで、電流値を1Aに上げて放電したところ、放電容量は初回の80%以上を保持

していた。さらに、室温での充放電サイクルを繰り返して、55サイクルめで、温度を-10℃に下げて放電したところ、その放電容量は初回の約60%であった。【0038】[比較例1]実施例1に用いた鱗状の人造黒鉛100重量部とカーボンブラック20重量部のかわりに実施例1の鱗状の人造黒鉛のみを120重量部を用いた以外、実施例1と同様にして負極を作成し、厚さ87 $\mu$ m、塗工部目付け90g/m<sup>2</sup>の負極を得た。この負極の空孔率は39%であり、空孔径0.1~10 $\mu$ mまでの範囲にある空孔の体積百分率は78%、空孔径0.5~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の体積百分率は75%であった。この負極を用いて実施例1と同様な電池を組み立て、充放電させたところ、初回の電流効率、電池容量はそれぞれ76%、690mAhであった。50サイクルめで実施例1と同様に室温1A放電させたところ、放電容量は1サイクルめの容量の30%以下であった。また、55サイクルめで、実施例1と同様に-10℃放電させたところ、その放電容量は1サイクルめの容量の30%未満であった。

【0039】

【発明の効果】本発明の炭素質材料粒子が主として炭素網面の面間隔d<sub>002</sub>が0.337nm未満の黒鉛質粒子、および、炭素網面の面間隔d<sub>002</sub>が0.337nm以上の非黒鉛質炭素粒子からなり、かつ、該多孔質負極の空孔率が10~60%、かつ、空孔径0.1~10 $\mu$ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上である多孔質負極を用いると、電流効率、利用率が大きく、かつサイクル性、低温特性の優れた二次電池用負極が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の電池の構成例の説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 ケース(負極)
- 5 ハーメチックピン(正極)
- 6 レーザー封口



(7)

【図1】

